BEITRÄGE ZUR INVERSION DER AUXOCHROME

Verkürzte Fassung der
Inauguraldissertation
zur
Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
Johannes Erhard Dötzer
aus Bamberg (Deutschland)

München, 1969
Mikrokopie GmbH, Bruderstrasse 9

1962

Beiträge zur Inversion der Auxochrome

Verkürzte Fassung der
Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

JOHANNES ERHARD DÖTZER
aus Bamberg (Deutschland)

München 1969
Mikrokopie GmbH, Bruderstrasse 9

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Referent: Prof. Dr. R. Wizinger
2. Referent: Prof. Dr. S. Fallab

Tag der mündl. Prüfung: 19.12.1962

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. R. Wizinger und Dr. S. Fallab.

Basel, den 6. November 1962

Prof. M. Eichler
Dekan

Herrn Johannes Erhard Dötzer wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 6.11.1962 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 6.11.1962 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

" Beiträge zur Inversion der Auxochrome "

kann eingesehen werden:

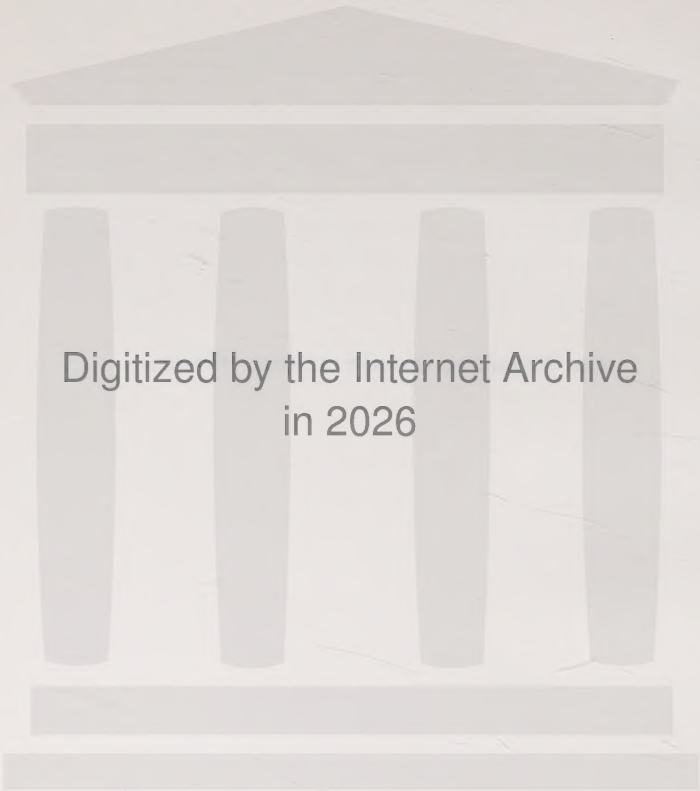
1) im Institut für Farbenchemie der Universität Basel;
2) in der Universitätsbibliothek Basel;
3) in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Robert W I Z I N G E R ,

unter dessen Anleitung vorliegende Arbeit am Institut für Farbenchemie der Universität Basel ausgeführt wurde , möchte ich hiermit für seine wertvollen Anregungen und seine stete Hilfsbereitschaft meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Zum Gedenken meiner lieben Eltern.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546005_0127

Theoretischer Teil

In der Unverkürzten Fassung meiner Dissertation wird einleitend ein Überblick gegeben über den gegenwärtigen Stand der Erkenntnis auf dem Gebiet der Inversion der Auxochrome.
Speziell interessierte Leser mögen sich an diesen ausführlichen Darlegungen orientieren.

An dieser Stelle darf die Hervorhebung der wichtigsten Gesichtspunkte genügen:
Bringt man Auxochrome an ein Chromogen so an, daß sich zwischen Chromophor und Auxochrom ein Benzolring befindet, so treten bathochrome Effekte auf die in folgender Reihe zunehmen:

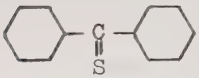
$-CH_3$, $-OCH_3$, $-OH$, $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$, $-NH(C_6H_5)$.

Bekanntlich wird die bathochrome Wirkung der -OH und $-NH_2$ Gruppe durch acylieren herabgesetzt. Durch Salzbildung wird die auxochrome Wirkung der Aminogruppe praktisch vernichtet. Als Beispiele seien die Nitraniline genannt, welche selbst gelb bis orangefarben sind, während ihre Acetylderivate blassgelb und ihre Salze nahezu farblos sind.

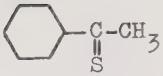
Befindet sich ein Auxochrom in unmittelbarer Verknüpfung mit einem Chromophor so würde man erwarten, daß die Entfernung des Benzolringes zwar eine Farbaufhellung mit sich bringen muß, daß aber das Auxochrom immer noch eine gewisse bathochrome Wirkung ausüben soll. Es ist aber das Verdienst von Hugo Kauffmann erkannt zu haben, daß Auxochrome in unmittelbarer Verknüpfung mit einem Chromophor nicht nur nicht bathochrom, sondern im Gegenteil hypsochrom wirken. Diese merkwürdige Erscheinung bezeichnet man als:

"Inversion der Auxochrome"

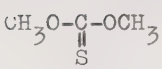
Als besonders charakteristisches Beispiel für dieses Phänomen führt H.Kauffmann die Reihe der Thiocarbonylverbindungen an:



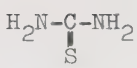
Blau (1)



Blau (2)



Gelb (3)



Farblos (4)

Thiobenzophenon (1) und Thioacetophenon (2) sind beide blau. Verknüpfen wir mit der Thiocarbonylgruppe unmittelbar das mässig starke Auxochrom $-OCH_3$, so haben wir den Monothiokohlensäuremethylester vor uns, der nur gelb ist (3). Verknüpfen wir schließlich die Thiocarbonylgruppe mit dem starken Auxochrom $-NH_2$, so gelangen wir zum farblosen Thioharnstoff. (4)

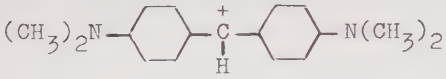
Aus diesen und auch anderen Beispielen kann man somit folgende Regeln ableiten:

a) Befindet sich zwischen Auxochrom und Chromophor ein Benzolring, so nimmt die bathochrome Wirkung der Auxochrome zu in der Reihenfolge: $-CH_3$, $-OCH_3$, $-OH$, $-NH_2$, $-ONa$. Es ist dies die normale Wirkung der

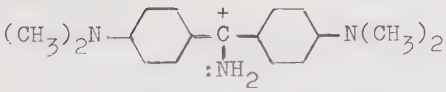
Auxochrome, die besonders klar in Erscheinung tritt, wenn sich Auxochrom und Chromophor in o-, bzw. p-Stellung zueinander befinden.

b) Befindet sich jedoch das Auxochrom unmittelbar am Chromophor, so nimmt die hypsochrome Wirkung der Auxochrome in der gleichen Reihenfolge zu. Die Auxochrome wirken also genau im entgegengesetzten Sinne. Daher Kauffmann's Bezeichnung: Inversion der Auxochrome.

H.Kauffmann's Arbeiten über die "Inversion der Auxochrome" gerieten fast völlig in Vergessenheit. 1935 gelang R.Wizinger wenigstens in den Grundzügen die Aufklärung der Inversion. Er erkannte, daß diesem Phänomen weitreichende Bedeutung zukommt, insbesondere auf dem Gebiet der Carbenium- und Azeniumfarbstoffe. Ein besonders markantes Beispiel bringt der Vergleich des Auramins mit dem Michlerschen Hydrolblau.



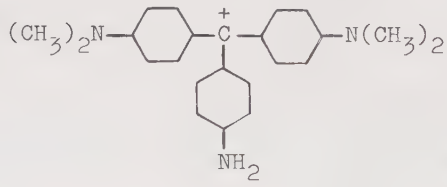
Michlers Hydrolblau
λ max 610 mμ



Auramin (gelb)
λ max 433 mμ

Die Einführung der Aminogruppe hat den außerordentlich starken hypsochromen Effekt von rund 175 mμ zur Folge. Die Erklärung für dieses Phänomen und der Inversion der Auxochrome im Ganzen ist denkbar einfach. Die Aminogruppe kann ihr unbesetztes Elektronenpaar dem

Carbeniumkohlenstoff mit seiner Elektronenlücke ungehemmt zur Verfügung stellen. Damit wird aus dem starken Carbeniumchromophor ein schwacher Carbimoniumchromophor. Während sich also im Michlerschen Hydrolblau ein starker Chromophor am Resonanzsystem beteiligt, beteiligt sich im Auramin nur ein wesentlich schwächerer Chromophor. Befindet sich aber zwischen dem Chromophor und dem Auxochrom ein Benzolring, so gelangt der Einfluß der Aminogruppe nur partiell durch den Benzolring hindurch, weil für die Annäherung an den chinoiden Zustand der Benzolring entaromatisiert werden muß, was zusätzliche Energie erfordern würde.
Schalten wir im Falle des Auramins zwischen der Aminogruppe und dem zentralen C-Atom einen Benzolring ein, so wird die Wirkung der Aminogruppe auf das zentrale Kohlenstoffatom abgeschwächt:



Entsprechend ist das Farbsalz rotviolett.

Entfernen wir aus diesem rotvioletten Farbsalz das ein Maximum bei ca. 580 mμ besitzt, die Aminogruppe, so gelangen wir zum Malachitgrün, mit einem Maximum bei 620 mμ. Das 3. Auxochrom wirkt also hypsochrom, wiederum, weil es den Elektronenmangel am zentralen C-Atom abschwächt und damit dessen chromophore Wirksamkeit herabsetzt. So findet auch das sogen. Problem des 3. Auxochroms seine Deutung. In der unverkürzten

Fassung meiner Dissertation wird dieses Problem des dritten Auxochroms ausführlich besprochen. Außerdem wird eingehend dargelegt, daß enge Beziehungen bestehen zwischen den Halochromieerscheinungen eines Doppelbindungssystems und der Inversion der Auxochrome. Die bei der Addition von Lewissäuren an derartigen Systemen auftretenden Farbvertiefungen sind auf die Ausschaltung der Inversion zurückzuführen.

Führen wir im Malachitgrün durch Anbringung einer O-Brücke zwischen den beiden o-Stellungen zum zentralen C-Atom einen Ringschluß durch, so gelangen wir zum blauroten Rosamin. Dieser Ringschluß hat einen Farbrückgang zur Folge und zwar in der Größenordnung von etwa 70 mμ. Schließen wir den Ring aber durch das stärkere Auxochrom $-N(CH_3)-$ oder $-N(H)-$, so sinkt der Farbton sogar nach orange (Acridinorange R) zurück. Der hypsochrome Effekt bewegt sich in der Größenordnung von 130 mμ. Analoge hypsochrome Effekte beobachten wir in der Reihe der Azeniumfarbstoffe beim Übergang von den Indaminen zu den Thiazinen, Oxazinen und schließlich Diazinen. Fraglos gehört auch dieses Phänomen in das Gebiet der Inversion der Auxochrome. Es sind bisher zwar Hypothesen ausgesprochen worden die einen Teil der Beziehungen sicherlich richtig erfassten, aber die Beziehung zur Inversion nicht zum Ausdruck brachten. Die Aufgabe meiner Arbeit war nun die systematische Untersuchung der Wirkung des Sechser-Ringschlusses durch auxochrome Gruppen bei Carbeniumfarbstoffen. Die Farbstoffe der Di- und Triphenylmethan-, Xanthen- und Acridinreihe sind als Modellsubstanzen weniger geeignet weil bei Ihnen einige Störeffekte wirksam sind, wie Ausgleich der Elektronendichte auf unsymmetrischen Bahnen und Entartung des aromatischen Charakters am mittleren Ring.

Wesentlich übersichtlicher sind Modellsubstanzen, welche

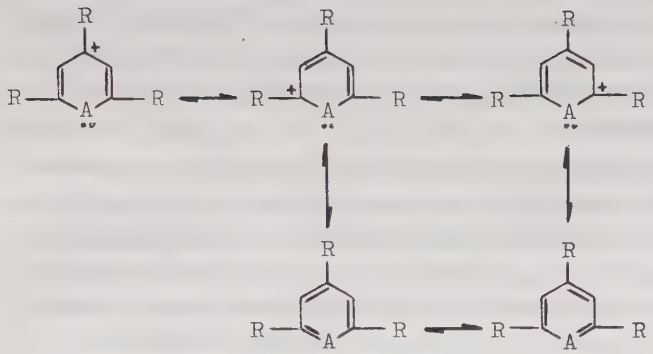
sich von den sym. Divinylenhomologen der Triphenylmethanfarbstoffe ableiten durch Ringschluß mit einer auxochromen Gruppe in 1.5-Stellung der Methingruppe:

R = Phenylgruppe mit oder ohne p-ständiges Auxochrom.

A = -S- -O- -N(CH3)- -NH- -CH-

Der Ringschluß mit S führt zu Triaryl-thiopyryliumsalzen,
mit O " " " -pyryliumsalzen
mit NR " " " -pyridiniumsalzen
mit N " " " -pyridinen
mit CH " " " -benzolen

Die Entartung des Sechserrings mit Auxochromringschluß fällt hier weg. Der Ausgleich der Elektronendichte von den p-ständigen Auxochromen aus durch die α- und γ-ständigen Benzolringe erfolgt symmetrisch. An der Mesomerie der sym. Divinylenhomologen der Triphenylmethanfarbstoffe und den davon abgeleiteten Systemen mit Auxochromringschluß sind 2 α-Carbeniumextremformeln und eine γ-Carbeniumextremformel mitbeteiligt.



Je größer also in der α- und in der γ-Stellung der Elektronenmangel ist, umso tiefer muß die Farbe sein. Je mehr aber das ringschliessende Auxochrom den Elektronenmangel absättigt, umso mehr wird der Chromophorcharakter der α- und γ-C-Atome abgeschwächt und umso mehr rückt die Absorption nach kürzeren Wellen. Schließen wir den Ring durch die Carbeniatgruppe -$\bar{C}$H-, so kompensieren sich die positive Ladung des Carbenium-C-Atoms und des Carbeniat-C-Atoms unter Herausbildung einer Doppelbindung und damit kann der aromatische Charakter sich voll entwickeln. Der Chromophorcharakter der α- und γ-C-Atome ist dann weitgehend verlorengegangen und die Inversion gelangt voll zur Auswirkung. Der Grad der Aromatisierung geht der Inversion parallel.

Für meine Untersuchung wurden folgende Substanzen benötigt:

A) Die sym. Divinylenhomologen der Triphenylcarbeniumsalze. Die Farbsalze mit Dimethylaminogruppen sind in der Dissertation H.Schmidt, Basel 1956 beschrieben worden. Noch nicht dargestellt sind der auxochrom-

freie Grundkörper und die Farbsalze mit Methoxygruppen. Da diese Substanzen für meine Untersuchungen nicht unbedingt erforderlich waren, und sie auch ziemlich zersetzlich sein dürften, wurde von ihrer Darstellung Abstand genommen.

B) Die erforderlichen 2.4.6-Triphenylthiopyryliumsalze und zwar sowohl die unsubstituierten Grundkörper, als auch sämtliche p-Methoxy-, und p-Dimethylamino-Derivate sind von P.Ulrich, Dissertation Basel 1954, aus den entsprechenden Pyryliumsalzen durch Umsatz mit Natriumsulfid in wässerigem Aceton erhalten worden.

C) Die entsprechenden Pyryliumsalze selbst sind in der Dissertation S.Losinger und P.Ulrich, Helv.39,5 (1956) beschrieben.

D) Aus den Triarylpyryliumsalzen sind durch Umsatz mit Methylamin die entsprechenden N-Methyl-pyridiniumsalze leicht erhältlich. In der erwähnten Dissertation von S.Losinger sind die N-Methyl-triarylpyridiniumsalze mit Dimethylaminogruppen dargestellt worden. Die Salze mit Methoxygruppen und der auxochromfreie Grundkörper waren noch nicht bekannt. Diese Lücke wurde von mir geschlossen.

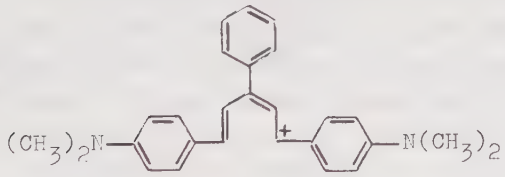
E) Der Ringschluß mit dem Azeniatauxochrom $-\bar{N}-$ führt durch Ausgleich der Elektronendichte mit dem α-Carbenium-C-Atom zu den Triarylpyridinen. R.Hahn hat in seiner Dissertation, Basel 1958 einen Teil der von S.Losinger dargestellten Pyryliumsalze durch Behandlung mit Ammoniak in Pyridine umgewandelt. Die noch ausstehenden Präparate der Dimethylamino- und Methoxyreihe wurden von mir synthetisiert.

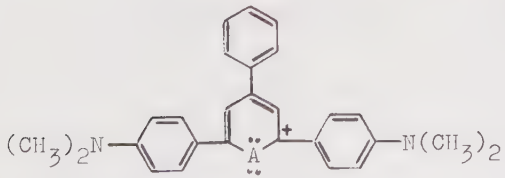
F) Das 1.3.5-Triphenylbenzol (=2.4.6) und seine Mono-, Di- und Trimethoxy- und -dimethylaminoderivate, wobei sich diese Gruppen in der p-Stelle der Phenylkerne

befinden sollen. Bekannt waren das sym. Triphenyl-, trianisyl- und Tridimethylaminophenylbenzol. Die Mono- und disubstituierten Derivate wurden von mir synthetisiert, mittels der Methode K.Dimroths zur Umwandlung von Pyryliumsalzen in Benzolderivate mit Nitromethankalium. Man erhält so die entsprechenden Nitrobenzole, welche zu den Aminen reduziert werden, um schließlich die Aminogruppe zu eleminieren, wobei man die Benzol-Derivate erhält.
Bezüglich der Eigenschaften der Nitro- und Aminokörper sei auf den experimentellen Teil verwiesen.

An Hand des dargestellten Tatsachenmaterials kann man nun ermitteln, in welchem Grade in den Thiopyryliumsalzen, den Pyryliumsalzen, Pyridiniumsalzen, den Pyridinderivaten und schließlich den Benzolderivaten, Inversion der Auxochrome stattfindet.

Um dies kurz zu erörtern, ziehen wir die Verhältnisse beim sym. Divinylenhomologen des Malachitgrüns und den davon abgeleiteten ringgeschlossenen Derivaten heran.:



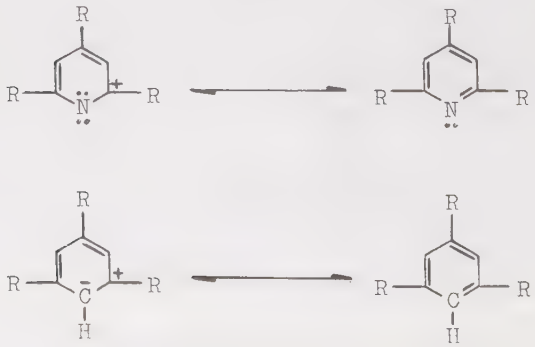


A = -S- -O- $-NCH_3-$ $-\bar{N}-$ $-\bar{C}H-$

Dieses Farbsalz hat ein scharf ausgeprägtes Absorptions-

maximum bei 815 mμ. Schließen wir nun in der Methinkette mit Hilfe eines Auxochroms -A- den Ring in 1.5-Stellung, so tritt in Abhängigkeit von der ringschließenden Gruppe -A- ein mehr oder weniger starker hypsochromer Effekt ein. Dieser Effekt rührt nicht nur daher, daß sich ein kürzeres Resonanzsystem ausbilden kann, sondern vorallem daher, daß durch das Anteiligwerden des unbesetzten Elektronenpaares des ringschließenden Auxochroms der Elektronenmangel an den α-C-Atomen umso mehr behoben wird, je stärker anteilig das Elektronenpaar wird und je mehr sich der Doppelbindungscharakter zwischen dem ringschließenden Auxochrom und dem α-C-Atom entwickelt. Der Ringschluß wirkt also desto stärker hypsochrom je mehr wir uns dem aromatischen Zustand nähern. Und umgekehrt: je tiefer die Farbe eines ringgeschlossenen Systems ist, umso weiter sind wir vom aromatischen Zustand entfernt.

Führt man den Ringschluß mit -S- durch, so kommen wir zum Thiopyryliumsalz mit einem hypsochromen Effekt von 159 mμ. Bei Ringschluß mit -O- erhalten wir das Pyryliumsalz mit einem weiteren hypsochromen Effekt von 42 mμ. Führen wir die $-NCH_3$-Gruppe als ringschließendes Glied ein, so gelangen wir zum N-Methylpyridiniumsalz, wobei der hypsochrome Effekt gegenüber dem Pyryliumsalz weitere 164 mμ beträgt. Durch Ringschluß mit -$\bar{N}$- kommen wir zum Pyridin und mit -$\bar{C}$H- schließlich zum Benzolderivat.:



Im letzteren Fall ist zweifellos der aromatische Zustand erreicht. Das Maximum ist bis auf 305 mμ zurückgewichen, was total einen gewaltigen hypsochromen Effekt von 510 mμ gegenüber dem sym. Divinylenhomologen des Malachitgrüns ausmacht. Zusammenfassend kann man also somit feststellen, daß sowohl beim Thiopyryliumsalz, wie beim Pyrylium- und Pyridiniumsalz und sogar Pyridinderivat der aromatische Charakter noch nicht ganz erreicht ist. Dieselben Gesetzmäßigkeiten stellen wir auch bei allen anderen von uns aufgestellten Reihen fest, auch bei den Verbindungen mit Methoxylgruppen als Auxochrome. Entsprechend dem schwächer entwickelten Auxochromcharakter der Methoxylgruppe sind die Effekte naturgemäß geringer.

Im Folgenden wird in knapper Form ein tabellarischer Überblick über die Absorptionsmaxima gegeben. Das einprägsamste Beispiel ist fraglos die soeben besprochene Reihe 2 (s.Tabelle 1). Aber auch die mit dem Divinylenhomologen des Kristallvioletts beginnende Reihe 1) ist sehr einprägsam. Hervorgehoben werden muß die Tatsache, daß bei isomeren Reihen 2) und 3), sowie 4) und 5) die Absorptionsmaxima immer näher zusammenrücken, je mehr wir uns dem aromatischen Charakter nähern, bis schließlich die entsprechenden Reihen in das gleiche Benzolderivat einmünden. Zwischen den Verbindungen mit Dimethylamino- und denjenigen mit Methoxygruppen, besteht wie erwähnt, völlige Analogie.
Während bei den offenkettigen Farbsalzen mit 2- oder 3- Dimethylaminogruppen (Reihen 1,2,3) der auxochrome Ringschluß stets einen hypsochromen Effekt hervorruft, ist in den Reihen mit nur einer Dimethylaminogruppe (Reihen 4,5) das Gegenteil der Fall. Dies widerspricht nicht der Inversion der Auxochrome, sondern erklärt

sich daher, daß hier die offenkettigen Farbstoffe einem anderen Typus angehören als die ringgeschlossenen. Die offenkettigen enthalten 1 Chromophor und 1 Auxochrom, gehören also nicht dem Cyanintypus an. Die ringgeschlossenen hingegen enthalten 1 Chromophor und 2 Auxochrome und enthalten damit außerdem ein längeres Resonanzsystem. Innerhalb der ringgeschlossenen Verbindungen nimmt dann wie in den anderen Reihen der hypsochrome Effekt mit der Stärke des ringschließenden Auxochroms zu.

Nachdem durch die vorliegende Untersuchung die Verhältnisse an Hand übersichtlicher Modellsubstanzen abgeklärt sind, dürfte es reizvoll sein, auch komplizierter gebaute Reihen, wie die Thioxanthen-, Xanthen-, und Acridiniumfarbstoffe, sowie die Acridine selbst und die entsprechenden Anthracene zu untersuchen. Diese Betrachtungsweise lässt sich auch noch durch mehrere Gruppen anderer Farbstofftypen übertragen.

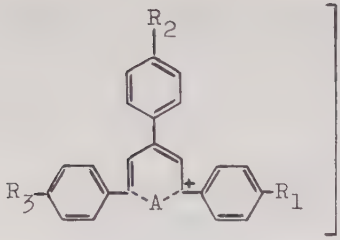


Tabelle 1)

Absorptionsmaxima, λ max in mμ, gemessen in Äthanol

A =	Reihe 1) $R_1=R_2=R_3=N(CH_3)_2$	Reihe 2) $R_1=R_3=N(CH_3)_2$ $R_2=H$	Reihe 3) $R_1=R_2=N(CH_3)_2$ $R_3=H$
Offenkettige Verbindung	770	815	765
-S-	572	656	602
-O-	532	614	570
$-N(CH_3)-$	438	450	442
-N-	327	388	330
-CH-	308	305	305

A =	Reihe 4) $R_2=N(CH_3)_2$ $R_1=R_3=H$	Reihe 5) $R_1=N(CH_3)_2$ $R_2=R_3=H$	Reihe 6) $R_1=R_2=R_3=H$
Offenkettige Verbindung	484	560	Noch nicht bekannt
-S-	581	612	376
-O-	542	565	408
$-N(CH_3)-$	442	428	306
-N-	336	328	312
-CH-	288	288	252

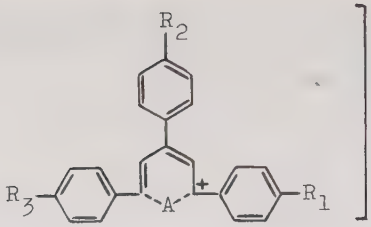


Tabelle 2)

Absorptionsmaxima, λ max in mμ, gemessen in Äthanol

A =	Reihe 1) $R_1=R_2=R_3=OCH_3$	Reihe 2) $R_1=R_3=OCH_3$ $R_2=H$	Reihe 3) $R_1=R_2=OCH_3$ $R_3=H$
Offenkettige Verbindung	Noch nicht bekannt.	Noch nicht bekannt.	Noch nicht bekannt.
-S-	446	486	442
-O-	418	470	412
$-NCH_3-$	348	352	348
-N-	280	268	276
-CH-	266	256	256

A =	Reihe 4) $R_2=OCH_3$ $R_1=R_3=H$	Reihe 5) $R_1=OCH_3$ $R_2=R_3=H$	Reihe 6) $R_1=R_2=R_3=H$
Offenkettige Verbindung	Noch nicht bekannt.	Noch nicht bekannt.	Noch nicht bekannt.
-S-	436	462	410
-O-	418	452	406
$-N(CH_3)-$	350	304	306
-N-	266	256	312
-CH-	258	258	252

Praktischer Teil

A) Ausgangssubstanzen

I Benzalacetophenon
(E.P.Kohler u. H.M.Chadwell,
Org.Syntheses, Vol. I, 78)

II 4-Dimethylaminochalkon
(F.Sachs u. W.Lewin,
Ber.deutsch.chem.Ges. 35, 3576 (1902)

III 4.4 -Tetramethyldiaminochalkon
(R.Wizinger u. S.Losinger,
Helv.chim.Acta, 39, 12 (1956)

IV 4.4`-Dimethoxychalkon
(F.Strauss,
Liebigs Ann.Chem. 374, 139 (1910)

V p-Dimethylaminoacetophenon
Aus p-Aminoacetophenon, Natriumbicarbonat und Dimethylsulfat durch Methylierung.
Weiße Nadeln aus Petroläther. Smp.: 105°
Ausbeute 45% d.Th. bezogen auf p-Aminoacetophenon.
$C_{10}H_{13}ON$ (Mol.Gew.: 163,1)
(Dr.Hoz, Privatmitteilung, Institut für Farbenchemie der Universität Basel)

B) Triarylpyryliumperchlorate

XIV 2.4.6-Triphenylpyryliumperchlorat
(S.Losinger,
Diss. Universität Zürich 1947)

XV 2.6-Diphenyl-4-dimethylaminophenyl-pyrylium-perchlorat
(R.Wizinger u. P.Ulrich,
Helv.chim.Acta 39, 4 (1956)

XVI 2-Dimethylaminophenyl-4.6-diphenyl-pyrylium-perchlorat
(P.Ulrich,
Diss. Universität Basel 1954)

XVII 2.4-Bisdimethylaminophenyl-6-phenyl-pyryliumperchlorat
(P.Ulrich,
Diss. Universität Basel 1954)

XVIII	2.6-Bisdimethylaminophenyl-4-phenyl-pyryliumperchlorat (R.Wizinger u. P.Ulrich, Helv.chim.Acta 39, 13 (1956)
XIX	2.4.6-Tridimethylaminophenyl-pyryliumperchlorat (S.Losinger, Diss. Universität Zürich 1947)
XX	2.6-Diphenyl-4-anisyl-pyryliumperchlorat (P.Ulrich, Diss. Universität Basel 1954)
XXI	2-Anisyl-4.6-diphenyl-pyryliumperchlorat (P.Ulrich, Diss. Universität Basel 1954)
XXII	2.4-Dianisyl-6-phenyl-pyryliumperchlorat (S.Losinger, Diss. Universität Zürich 1947)
XXIII	2.6-Dianisyl-4-phenyl-pyryliumperchlorat (P.Ulrich, Diss. Universität Basel 1954)
XXIV	2.4.6-Trianisylpyryliumperchlorat (P.Ulrich, Diss. Universität Basel 1954)

C) Triarylthiopyryliumperchlorate

XXXVI	2.4.6-Triphenylthiopyryliumperchlorat (P.Ulrich, Diss. Universität Basel 1954)
XXXVII	2.6-Diphenyl-4-dimethylaminophenyl-thiopyryliumperchlorat (P.Ulrich, Diss. Universität Basel 1954)
XXXVIII	2-Dimethylaminophenyl-4.6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat (P.Ulrich, Diss. Universität Basel 1954)
XXXIX	2.4-Bisdimethylaminophenyl-6-phenyl-thiopyryliumperchlorat (P.Ulrich, Diss. Universität Basel 1954)
XXXX	2.6-Bisdimethylaminophenyl-4-phenyl-thiopyryliumperchlorat (P.Ulrich, Diss. Universität Basel 1954)
XXXXI	2.4.6-Tridimethylaminophenyl-thiopyryliumperchlorat (P.Ulrich, Diss. Universität Basel 1954)
XXXXII	2.6-Diphenyl-4-anisyl-thiopyryliumperchlorat (P.Ulrich, Diss. Universität Basel 1954)
XXXXIII	2-Anisyl-4.6-diphenyl-thiopyryliumperchlorat (P.Ulrich, Diss. Universität Basel 1954)
XXXXIV	2.4-Dianisyl-6-phenyl-thiopyryliumperchlorat (P.Ulrich, Diss. Universität Basel 1954)

XXXXV 2.6-Dianisyl-4-phenyl-thiopyryliumperchlorat (P.Ulrich, Diss. Universität Basel 1954)

XXXXVI 2.4.6-Trianisylthiopyryliumperchlorat (P.Ulrich, Diss. Universität Basel 1954)

D) Triaryl-N-Methyl-pyridiniumperchlorate

XXV N-Methyl-2.4.6-triphenyl-pyridinium-perchlorat: Aus 2.4.6-Triphenylpyrylium-perchlorat und Methylamin in alkoholischer Lösung. Schwach gelbe Nädelchen aus Äthanol.

Smp.: 216°C $C_{24}H_{20}O_4NCl$ (Mol.Gew. 421,9)

λ max (Äthanol): 306 mμ

Ber.: N: 3,32% Gef.: 3,30%

XXVI N-Methyl-2.6-diphenyl-4-dimethylaminophenyl-pyridiniumperchlorat (S.Losinger, Diss. Universität Zürich 1947)

XXVII N-Methyl-2-dimethylaminophenyl-4.6-diphenyl-pyridiniumperchlorat (S.Losinger, Diss. Universität Zürich 1947)

XXVIII N-Methyl-2.4-bisdimethylaminophenyl-6-phenyl-pyridiniumperchlorat (S.Losinger, Diss. Universität Zürich 1947)

XXIX N-Methyl-2.6-bisdimethylaminophenyl-4-phenyl-pyridiniumperchlorat (S.Losinger, Diss. Universität Zürich 1947)

XXX N-Methyl-2.4.6-tridimethylaminophenyl-pyridiniumperchlorat (S.Losinger, Diss. Universität Zürich 1947)

XXXI N-Methyl-2.6.diphenyl-4-anisyl-pyridiniumperchlorat: Aus: 2.6-Diphenyl-4-anisyl-pyryliumperchlorat und Methylamin in alkoholischer Lösung. Hellgelbe Prismen aus Äthanol.

Smp.: 209°C $C_{25}H_{22}O_5NCl$ (Mol.Gew. 451,7)

λ max (Äthanol): 350 mμ

Ber.: N: 3,10% Gef.: N: 2,93%

XXXII N-Methyl-2-anisyl-4.6-diphenyl-pyridiniumperchlorat:

Aus: 2-Anisyl-4.6-diphenyl-pyryliumperchlorat und Methylamin in alkoholischer Lösung. Hellgelbe Prismen aus Äthanol.

Smp.: 193°C $C_{25}H_{22}O_5NCl$ (Mol.Gew. 451,7)

λ max (Äthanol): 304 mμ

Ber.: N: 3,10% Gef.: N: 3,05%

XXXIII N-Methyl-2.4-dianisyl-6-phenyl-pyridiniumperchlorat:

Aus: 2.4-Dianisyl-6-phenyl-pyryliumperchlorat und Methylamin in alkoholischer Lösung. Hellgelbe Nädelchen aus Äthanol.

Smp.: 184°C $C_{26}H_{24}O_6NCl$ (Mol.Gew. 481,7)

λ max (Äthanol) : 348 mμ

Ber.: N: 2,91% Gef.: N: 2,92%

XXXIV N-Methyl-2.6-dianisyl-4-phenyl-pyridiniumperchlorat:

Aus: 2.6-Dianisyl-4-phenyl-pyryliumperchlorat und Methylamin in alkoholischer Lösung. Hellgelbe Mikrokriställchen aus Äthanol.

Smp.: 190°C $C_{26}H_{24}O_6NCl$ (Mol.Gew. 481,7)

λ max (Äthanol) : 302 mμ, 352 mμ

Ber.: N: 2,91% Gef.: N: 2,77%

XXXV N-Methyl-2.4.6-trianisyl-pyridiniumperchlorat:

Aus: 2.4.6-Trianisylpyryliumperchlorat und Methylamin in alkoholischer Lösung. Hellgelbe Nädelchen aus Äthanol.

Smp.: 211°C $C_{27}H_{26}O_7NCl$ (Mol.Gew. 511,9)

λ max (Äthanol) : 348 mμ

Ber.: N: 2,74% Gef.: N: 2,74%

E) Triarylpyridine

XXXXVII 2.4.6-Triphenylpyridin

Aus: 2.4.6-Triphenylpyryliumperchlorat und konz. Ammoniak in Äthanol. Weiße Nädelchen aus Äthanol.

Smp.: 137°C $C_{23}H_{17}N$ (Mol.Gew. 307,3)

λ max (Äthanol) : 252 mμ, 312 mμ

λ max (Eisessig): 308 mμ

Ber.: N: 4,56% Gef.: N: 4,50%

XXXXVIII 2.6-Diphenyl-4-dimethylaminophenyl-pyridin (R.Hahn, Diss. Universität Basel 1958)

XXXXIX 2-Dimethylaminophenyl-4.6-diphenyl-pyridin (R.Hahn, Diss. Universität Basel 1958)

L 2.4-Bisdimethylaminophenyl-6-phenyl-pyridin (R.Hahn, Diss. Universität Basel 1958)

LI+) 2.6-Bisdimethylaminophenyl-4-phenyl-pyridin:

Aus: 2.6-Bisdimethylaminophenyl-4-phenyl-pyryliumperchlorat und konz. Ammoniak in Äthanol.
Hellgelbe Nädelchen aus Äthanol.

Smp.: 165°C $C_{27}H_{27}N_3$ (Mol.Gew. 393,1)

λ max (Äthanol) : 259 mμ, 320 mμ

λ max (Eisessig): 306 mμ, 454 mμ

Ber.: N: 10,72% Gef.: N: 10,70%

LII 2.4.6-Tridimethylaminophenylpyridin
(R.Hahn, Diss. Universität Basel 1958)

LIII 2.6.Diphenyl-4-anisyl-pyridin

Aus: 2.6-Diphenyl-4-anisyl-pyryliumperchlorat und konz. Ammoniak in Äthanol.
Weiße Nädelchen aus Äthanol.

Smp.: 104°C $C_{24}H_{19}ON$ (Mol.Gew. 337,2)

λ max (Äthanol) : 266 mμ,

λ max (Eisessig): 262 mμ, 328 mμ

Ber.: N: 4,15% Gef.: N: 3,80%

LIV 2-Anisyl-4.6-diphenyl-pyridin

Aus: 2-Anisyl-4.6-diphenyl-pyryliumperchlorat und konz. Ammoniak in Aethanol.
Weiße Nädelchen aus Äthanol.

Smp.: 100°C $C_{24}H_{19}ON$ (Mol.Gew. 337,2)

λ max (Äthanol) : 256 mμ

λ max (Eisessig): 256 mμ

Ber.: N: 4,15% Gef.: N: 4,10%

LV 2.4-Dianisyl-6-phenyl-pyridin

Aus: 2.4-Dianisyl-6-phenyl-pyryliumperchlorat und konz. Ammoniak in Äthanol.
Weiße Nädelchen aus Äthanol.

Smp.: 113°C $C_{25}H_{21}O_2N$ (Mol.Gew. 367,2)

λ max (Äthanol) : 276 mμ

λ max (Eisessig): 252 mμ, 276 mμ, 344 mμ

Ber.: N: 3,81% Gef.: N: 3,70%

+) Anmerkung: Die abgeänderten Daten (λ max in Äthanol und Eisessig) gegenüber der "Unverkürzten Fassung" meiner Dissertation wurden erst nach meinem Dr.-Examen gefunden und korrigiert.-

LVI 2.6-Dianisyl-4-phenyl-pyridin

Aus: 2.6-Dianisyl-4-phenyl-pyryliumperchlorat und konz. Ammoniak in Äthanol.
Gelblich weiße Nädelchen aus Äthanol.

Smp.: 125°C $C_{25}H_{21}O_2N$ (Mol.Gew. 367,2)

λ max (Äthanol) : 268 mμ

λ max (Eisessig): 274 mμ, 366 mμ

Ber.: N: 3,81% Gef.: N: 3,80%

LVII 2.4.6-Trianisylpyridin

Aus: 2.4.6-Trianisylpyryliumperchlorat und konz. Ammoniak in Äthanol.
Weiße Nädelchen aus Äthanol.

Smp.: 137°C $C_{26}H_{23}O_3N$ (Mol.Gew. 397,3)

λ max (Äthanol) : 280 mμ

λ max (Eisessig): 272 mμ, 348 mμ

Ber.: N: 3,52% Gef.: N: 3,59%

F) Triarylbenzole

a) Triarylnitrobenzole

VI 2.6-Diphenyl-4-dimethylaminophenyl-nitrobenzol:

Aus: 2.6-Diphenyl-4-dimethylaminophenyl-pyryliumperchlorat und Nitromethankalium in abs.tert.Butanol.
Gelbe Nädelchen aus viel Methanol.

Smp.: 163°C $C_{26}H_{22}O_2N_2$ (Mol.Gew. 394,5)

Ber.: C: 79,16% H: 5,62% O: 8,11% N: 7,10%

Gef.: C: 78,97% H: 5,50% O: 8,11% N: 7,38%

VII b) 2.6-Bisdimethylaminophenyl-4-phenyl-nitrobenzol:

Aus 2.6-Bisdimethylaminophenyl-4-phenyl-pyryliumdiperchlorat und Nitromethankalium in abs. tert.Butanol.
Gelbe Blättchen aus Ligroin.

Smp.: 204°C $C_{28}H_{27}O_2N_3$ (Mol.Gew. 437,5)

Ber.: C: 76,86% H: 6,22% O: 7,31% N: 9,61%

Gef.: C: 76,96% H: 6,39% O: 7,46% N: 9,65%

VIII 2.6-Diphenyl-4-anisyl-nitrobenzol

Aus: 2.6-Diphenyl-4-anisyl-pyryliumperchlorat und Nitromethankalium in abs.tert.Butanol. Weiße Nädelchen aus Eisessig.

Smp.: 125°C $C_{25}H_{19}O_3N$ (Mol.Gew. 381,4)

Ber.: O: 12,58% N: 3,67%

Gef.: O: 12,60% N: 3,60%

IX 2.6-Dianisyl-4-phenyl-nitrobenzol

Aus 2.6-Dianisyl-4-phenyl-pyryliumperchlorat und Nitromethankalium in abs.tert.Butanol. Hellgelbe Prismen aus Eisessig.

Smp.: 180°C $C_{26}H_{21}O_4N$ (Mol.Gew. 411,4)

Ber.: C: 75,89% H: 5,14% O: 15,56% N: 3,49%

Gef.: C: 76,00% H: 5,20% O: 15,50% N: 3,70%

b) Triarylaniline

X 2.6-Diphenyl-4-dimethylaminophenyl-anilin

Aus: 2.6-Diphenyl-4-dimethylaminophenyl-nitrobenzol durch Reduktion mittels Zinn-(II)-chlorid und Eisessig. Das erhaltene Amin-Zinn-Doppelsalz wird mit Ammoniak zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Aus Äthanol/Wasser hellgelbe Nädelchen.

Smp.: 177°C $C_{26}H_{24}N_2$ (Mol.Gew. 364,3)

Ber.: N: 7,69% H: 6,64%

Gef.: N: 7,40% H: 6,60%

XI 2.6-Bisdimethylaminophenyl-4-phenyl-anilin

Aus 2.6-Bisdimethylaminophenyl-4-phenyl-nitrobenzol durch Reduktion mittels Zinn-(II)-chlorid in Eisessig. Das erhaltene Amin-Zinn-Doppelsalz wird mit Ammoniak zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Hellgelbe Blättchen aus Äthanol/Wasser.

Smp.: 189°C $C_{28}H_{29}N_3$ (Mol.Gew. 407,3)

Ber.: C: 82,52% H: 6,95% N: 10,43%

Gef.: C: 82,30% H: 7,13% N: 10,60%

XII 2.6-Diphenyl-4-anisyl-anilin

Aus 2.6-Diphenyl-4-anisyl-nitrobenzol durch Reduktion mittels Zinn-(II)-chlorid und Eisessig. Das erhaltene Amin-Zinn-Doppelsalz wird mit Ammoniak zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Weiße Nädelchen aus Äthanol/Wasser.

Smp.: 126°C $C_{25}H_{21}ON$ (Mol.Gew.: 351,4)

Ber.: C: 85,44% H: 6,02% O: 4,55% N: 3,99%
Gef.: C: 85,24% H: 5,87% O: 4,85% N: 4,20%

XIII 2.6-Dianisyl-4-phenyl-anilin

Aus 2.6-Dianisyl-4-phenyl-nitrobenzol durch Reduktion mittels Zinn-(II)-chlorid und Eisessig. Das erhaltene Amin-Zinn-Doppelsalz wird mit Ammoniak zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Weiße Blättchen aus Äthanol/Wasser.

Smp.: 140°C $C_{26}H_{23}O_2N$ (Mol.Gew.: 381,5)

Ber.: H: 6,08% N: 3,77%
Gef.: H: 6,10% N: 4,00%

c) Triarylbenzole

LVIII 1.3.5-Triphenylbenzol
(C.Engler u. H.E.Berthold, Ber.deutsch.chem.Ges. 7, 1123 (1874)

LIX 2.6-Diphenyl-4-dimethylaminophenyl-benzol

Aus 2.6-Diphenyl-4-dimethylaminophenyl-anilin durch Diazotieren und anschließendes Verkochen des Diazoniumsalzes mit Äthanol.
Weiße Nädelchen aus Äthanol.

Smp.: 129°C $C_{26}H_{23}N$ (Mol.Gew.: 349,3)

λ max (Äthanol) : 288 mμ

Ber.: C: 89,41% H: 6,65% N: 4,04%
Gef.: C: 89,30% H: 6,47% N: 4,23%

LX 2.6-Bisdimethylaminophenyl-4-phenyl-benzol

Aus 2.6-Bisdimethylaminophenyl-4-phenyl-anilin durch Diazotieren und anschließendes Verkochen des Diazoniumsalzes in Äthanol.
Weiße Nädelchen aus Äthanol.

Smp.: 181°C $C_{28}H_{28}N_2$ (Mol.Gew.: 392,1)

λ max (Äthanol) : 305 mμ

Ber.: C: 85,67% H: 7,19% N: 7,14%
Gef.: C: 85,53% H: 6,91% N: 7,30%

LXI 1.3.5-Tridimethylaminophenylbenzol
(D.Demirok, Diss. Universität Basel 1951)

LXII 2.6-Diphenyl-4-anisyl-benzol

Aus 2.6-Diphenyl-4-anisyl-anilin durch Diazotieren und Eliminierung der Diazogruppe mittels Unterphosphoriger Säure.
Weiße Nädelchen aus Äthanol.

Smp.: 141°C $C_{25}H_{20}O$ (Mol.Gew. 336,2)

λ max (Äthanol) : 258 mμ

Ber.: C: 89,25% H: 5,99% O: 4,76%

Gef.: C: 88,80% H: 5,90% O: 5,00%

LXIII 2.6-Dianisyl-4-phenyl-benzol

Aus 2.6-Dianisyl-4-phenyl-anilin durch Diazotieren und anschließendes Verkochen des Diazoniumsalzes mit Äthanol.
Weiße Blättchen aus Äthanol/Wasser.

Smp.: 145°C $C_{26}H_{22}O_2$ (Mol.Gew. 366,1)

λ max (Äthanol) : 256 mμ

Ber.: C: 85,25% H: 6,00% O: 8,75%

Gef.: C: 85,07% H: 5,79% O: 8,56%

LXIV 1.3.5-Trianisylbenzol
(W.Schneider,
Ber.deutsch.chem.Ges. 54, 2299 (1921)

L e b e n s l a u f

Ich, Johannes Erhard Dötzer wurde am 23.November 1931 als Sohn des Kaufmanns Andreas Dötzer und seiner Ehefrau Barbara, geb. Bauer zu Bamberg (Deutschland) geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule in Nürnberg legte ich im Jahre 1943 die Aufnahmeprüfung für die Oberreal - schule in Eger (CSR) ab. Infolge der damaligen Kriegsverhältnisse mußte ich in den Jahren 1945/46 die Schule unterbrochen. Von 1947 bis 1952 besuchte ich die Oberrealschule in Weiden/Opf., wo ich am 16.7.1952 die Reifeprüfung ablegte.

Zum Winter-Semester 1952/53 immatrikulierte ich mich an der Hochschule zu Regensburg, studierte vom Sommer-Semester 1953 bis Sommer-Semester 1956 an der Universität in Innsbruck, vom Winter-Semester 1956/57 bis Winter-Semester 1957/58 an der Universität in Graz und im Sommer-Semester 1958 in Würzburg.
Seit Winter-Semester 1958/59 bin ich in Basel inskribiert, wo ich im Sommer 1959 das Vorexamen in Org.Chemie bei Herrn Prof.Dr.C.Grob ablegte.

Als Nebenfächer wählte ich physikalische Chemie, Botanik und Pharmakologie.

Im Winter-Semester 1959/60 begann ich am Institut für Farbenchemie der Universität Basel mit vorliegender Dissertation unter der Anleitung von Herrn Prof.Dr. R.Wizinger und konnte sie im Frühjahr 1962 abschließen.